

⑤

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 01 69/67

A 23 K 1/00

A 23 L 1/00

A 61 K 7/00

A 61 K 45/08

DE 27 34 059 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 27 34 059

⑫

Aktenzeichen:

P 27 34 059.6-42

⑬

Anmeldetag:

28. 7. 77

⑭

Offenlegungstag:

8. 2. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von teilweise neutralisierten Mischestern aus Milchsäure, Zitronensäure und partiellen Glycerinfettsäureestern

⑦①

Anmelder:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen

⑦②

Erfinder:

Hameyer, Peter; Tomczak, Theodor; 4300 Essen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 34 059 A 1

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Mischestern aus Milchsäure, Zitronensäure und partiellen Glycerinfettsäureestern, deren freie Carboxylgruppen bis zu einer Säurezahl der Mischester von 10 bis 200 mit Alkali neutralisiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) bezogen auf 1 Mol Zitronensäure, 0,5 bis 2 Mol Alkalilactat mit 0,5 bis 3 Mol Milchsäure vermischt oder

b) die Mischung gemäß a) durch Neutralisation von Milchsäure mit entsprechenden Mengen Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat herstellt, sodann das nach a) oder b) erhaltene Gemisch von Milchsäure und Alkalilactat

c<sub>1</sub>) mit Zitronensäure bei Temperaturen von 120 bis 140°C verestert und anschließend bei Temperaturen von 120 bis 140°C mit, bezogen auf 1 Mol Zitronensäure, 0,5 bis 2 Mol partiellen Glycerinfettsäureestern verestert, wobei das jeweils entstehende Reaktionswasser abgetrennt wird oder

c<sub>2</sub>) mit Zitronensäure und 0,5 bis 2 Mol partiellen Glycerinfettsäureestern in einer Stufe bei Temperaturen von 120 bis 140°C unter Abtrennung des Reaktionswassers verestert.

809886/0278

ORIGINAL INSPECTED

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen partiellen Glycerinfettsäureester mit mindestens 50 Gew.-% Monoestergehalt, insbesondere etwa 90 Gew.-% Monoestergehalt, einsetzt.
- 

809886/0278

Th. G o l d s c h m i d t AG, Essen

Verfahren zur Herstellung von teilweise  
neutralisierten Mischestern aus Milch-  
säure, Zitronensäure und partiellen  
Glycerinfettsäureestern

Patentansprüche: Seite 2 - 3

Beschreibung: Seite 4 - 15

809886/0278

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischestern aus Milchsäure, Zitronensäure und partiellen Glycerinfettsäureestern, deren freie Carboxylgruppen bis zu einer Säurezahl der Mischester von 10 bis 200 mit Alkali neutralisiert sind.

Die Verwendung von Estern aus Hydroxycarbonsäuren und partiellen Glycerinfettsäureestern zur Lösung von Emulgier- und Netzproblemen in den Bereichen Pharmazie, Kosmetik, Lebensmittel und Tierfutter ist bekannt. Dabei ist die Verwendung physiologisch unbedenklicher Hydroxycarbonsäuren teils erwünscht, teils notwendig. Derartige physiologisch unbedenkliche Hydroxycarbonsäuren sind z.B. Milchsäure und Zitronensäure. Es bereitet jedoch Schwierigkeiten, derartige Ester hohen Hydrophiliegrades herzustellen.

Aus der DT-AS 12 78 423 ist die direkte Umsetzung partieller Glycerinfettsäureester mit Zitronensäure bekannt. Dieses Verfahren weist jedoch erhebliche Nachteile auf und ist deshalb nur beschränkt anwendbar. So ist es beispielsweise nur möglich, maximal 1 Mol Zitronensäure mit 1 Mol Fettsäuremonoglycerid umzusetzen. Erhöht man den molaren Anteil an Zitronensäure, entzieht sich dieser weitgehend der Umsetzung und fällt aus dem Reaktionsprodukt aus. Versucht man, die Reaktion durch Temperaturerhöhung zu erzwingen, wird die Zitronensäure in unkontrollierbarer Weise abgebaut. Hierdurch sinkt die Hydrophilie des Umsetzungsproduktes. Durch

809886/0278

die gebildeten Nebenprodukte sind die Verfahrensprodukte physiologisch nicht mehr unbedenklich.

Es ist ferner bekannt, zunächst die Zitronensäure mit Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Bildung der Acetylverbindung in ein inneres Säureanhydrid umzuwandeln und dieses Anhydrid mit den partiellen Fettsäureestern zu verestern. Man erhält hierbei jedoch nicht die reinen Zitronensäureester der partiellen Monoglyceride, sondern Produkte, bei denen die Hydroxylgruppe der Zitronensäure acetyliert ist. Bei der Lagerung und bei der Verwendung dieser Umsetzungsprodukte scheidet sich Essigsäure ab und beeinträchtigt Geruch und Geschmack der mit ihnen verarbeiteten Produkte, denen diese Umsetzungsprodukte zugegeben worden sind.

Gegenstand der DT-PS 24 55 989 ist ein Verfahren zur Herstellung von Zitronensäureestern von Fettsäuremono- und/oder Fettsäurediglyceriden durch Umsetzung von Zitronensäure mit Fettsäuremono- und/oder Fettsäurediglyceriden bei Temperaturen von 100 bis 140°C, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart von solchen Mengen Essigsäure durchführt, daß eine klare Lösung entsteht und während der Reaktion erhalten bleibt.

Mit diesem Verfahren ist es möglich geworden, Zitronensäureester von partiellen Glycerinfettsäureestern mit einem höheren Umsetzungsgrad als in der DT-AS 12 78 423 herzustellen. Je-

809886/0278

doch muß auch bei diesem Verfahren die in bezug auf die gewünschten Verfahrensprodukte als Fremdsäure zu bezeichnende Essigsäure verwendet werden.

Häufig ist es jedoch erwünscht, die Hydrophilie derartiger Ester noch zu erhöhen, um die Emulgierwirkung zu beeinflussen und insbesondere die Löslichkeit derartiger Ester in kaltem Wasser und auch das sogenannte Kaltemulgiervermögen zu verbessern. Zu diesem Zweck ist es bekannt, die in den Estern vorhandenen freien Carboxylgruppen mit Alkali teilweise oder vollständig zu neutralisieren. Hierdurch wird zusätzlich der pH-Wert der wäßrigen Dispersion oder Lösung erhöht und die Beständigkeit der Ester in wäßriger Lösung durch Zurückdrängen von Hydrolyse- bzw. Verseifungsreaktionen verbessert.

Eine direkte Neutralisation der Carboxylgruppen der Zitronensäureester mit Alkalihydroxid in der Schmelze ist wegen der dabei eintretenden teilweisen Verseifung unvollständig. Verwendet man Alkalicarbonat, wird eine starke Schaumbildung beobachtet, welche die technische Durchführung der Neutralisation praktisch verhindert. Schmilzt man den freie Carboxylgruppen aufweisenden Ester auf und versetzt ihn mit wäßrigen Lösungen von Alkalihydroxid oder -carbonat, ist eine teilweise Verseifung ebenfalls nicht zu vermeiden. Auch die Schaumbildung macht sich hier wiederum störend bemerkbar. Arbeitet man mit verdünnten Lösungen und zur Eindämmung der Verseifungsreaktion bei relativ niederen Temperaturen, ins-

809886/0278

besondere unter 40°C, besteht die Schwierigkeit, das Wasser oder sonst verwendete Lösungsmittel nach der Neutralisation wieder zu entfernen, da für den anwendungstechnischen Einsatz die Produkte nicht in Form einer Lösung, sondern meist in fester, feinpulveriger, insbesondere rieselfähiger Form vorliegen sollen, was dann möglich ist, wenn man einen partiellen Glycerinfettsäureester von höheren gesättigten Fettsäuren eingesetzt hat.

Es ist zwar bekannt, derartige Ester mit pulverförmigen, basischen Alkalisalzen, wie z.B. Natriumzitat, zu versetzen, um auf diese Art die pulverförmige Beschaffenheit des Produktes beizubehalten. Ein derartiges Produkt reagiert dann nach Zugabe von Wasser neutral. Auf jeden Fall stört der hohe Elektrolytgehalt derartiger Produkte bei vielen Anwendungszwecken.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, welches es ermöglicht, direkt, ohne die Gefahr der Verseifung und ohne die Verwendung von Lösungsmitteln mit Alkali neutralisierte Ester aus Genußsäuren und partiellen Glycerinfettsäureestern herzustellen.

Diese und weitere Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet,

809886/0278



daß man

- a) bezogen auf 1 Mol Zitronensäure, 0,5 bis 2 Mol Alkalilactat mit 0,5 bis 3 Mol Milchsäure vermischt oder
- b) die Mischung gemäß a) durch Neutralisation von Milchsäure mit entsprechenden Mengen Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat herstellt, sodann das nach a) oder b) erhaltene Gemisch von Milchsäure und Alkalilactat
- c<sub>1</sub>) mit Zitronensäure bei Temperaturen von 120 bis 140°C verestert und anschließend bei Temperaturen von 120 bis 140°C mit, bezogen auf 1 Mol Zitronensäure, 0,5 bis 2 Mol partiellen Glycerinfettsäureestern verestert, wobei das jeweils entstehende Reaktionswasser abgetrennt wird oder
- c<sub>2</sub>) mit Zitronensäure und 0,5 bis 2 Mol partiellen Glycerinfettsäureestern in einer Stufe bei Temperaturen von 120 bis 140°C unter Abtrennung des Reaktionswassers verestert.

In den Verfahrensstufen a) und b) wird zunächst ein Gemisch aus Alkalilactat und Milchsäure hergestellt. Dies kann dadurch geschehen, daß man Alkalilactat mit Milchsäure in den angegebenen Mengen vermischt oder die Milchsäure mit solchen Mengen Alkalihydroxid oder -carbonat neutralisiert, daß das

809886/0278

Gemisch aus Alkalilactat und Milchsäure im gewünschten Mischungsverhältnis entsteht. Verwendet man dabei eine wasserhaltige Milchsäure, wie sie z.B. als 88 %ige Milchsäure im Handel ist, ist es zweckmäßig, danach das Wasser zu entfernen.

Dieses Gemisch kann nun nach zwei Verfahrensvarianten mit Zitronensäure und partiellen Glycerinfettsäureestern verestert werden.

Bei der zweistufigen Verfahrensweise setzt man das Gemisch aus Milchsäure und Alkalilactat zunächst bei Temperaturen von 120 bis 140°C unter Abtrennung des Reaktionswassers, z.B. durch Anlegen eines Vakuums, um. Anschließend wird dieser aus Milchsäure und Zitronensäure bestehende Mischester mit den obengenannten Mengen partiellen Glycerinfettsäureestern verestert, wobei wiederum das Reaktionswasser in an sich bekannter Weise abgetrennt wird.

Es ist jedoch auch möglich, das Verfahren einstufig durchzuführen. Hierbei wird das Gemisch aus Alkalilactat und Milchsäure direkt mit einem Gemisch aus Zitronensäure und partiellen Glycerinfettsäureestern in den oben angegebenen Mengen bei Temperaturen von 120 bis 140°C unter Abtrennung des Reaktionswassers verestert..

Die Veresterungstemperaturen, die bei beiden Verfahrensweisen bei 120 bis 140°C liegen, finden ihre Eingrenzung darin, daß

809886/0278

bei niederen Temperaturen die Veresterungsreaktion zu langsam verläuft und bei höheren Temperaturen Verfärbungen eintreten, wobei die Zitronensäure zu physiologisch nicht immer unbedenklichen Produkten abgebaut, kondensiert oder umgewandelt werden kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet man vorzugsweise einen partiellen Glycerinfettsäureester mit einem Monoestergehalt von mindestens 50 Gew.-%. Bevorzugt ist der Einsatz eines z.B. molekulardestillierten partiellen Glycerinfettsäureesters mit einem Monoestergehalt von etwa 90 Gew.-%.

Die Fettsäuren des partiellen Glycerinfettsäureesters können gesättigt oder ungesättigt sein. Bei Verwendung von Fettsäureestern, deren Fettsäuren relativ langkettig und gesättigt sind, entstehen feste, spröde Produkte, die zu feinen, nicht klumpenden, rieselfähigen Pulvern versprüht werden können. Mit steigendem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren bzw. gesättigten, relativ kurzkettigen Fettsäuren entstehen wachsartige bis pastöse Substanzen.

Der Alkaligehalt, berechnet als Natrium, kann somit zwischen ca. 0,5 bis 5,5 Gew.-% variiert werden, die dem lipophilen Emulgator-Anteil entsprechenden Fettsäuren zwischen 26 und 60 Gew.-%. Daraus ist zu ersehen, daß das lipophile-hydrophile Gleichgewicht (HLB-Wert) der erfindungsgemäß hergestellten oberflächenaktiven Substanzen den sehr weiten Bereich von HLB 8 bis ca. 14 umfaßt. Der pH-Wert der wäßrigen Lösungen

809886/0278

beträgt 2,9 bis 5,5.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte sind in kaltem Wasser dispergierbar oder löslich.

Die Verfahrensprodukte sind für den Einsatz in der Pharmazie, der Kosmetik sowie in Lebensmitteln und in Tierfuttern hervorragend geeignet. Die Produkte sind geruchsneutral. Im allgemeinen ist es nicht erforderlich, die Verfahrensprodukte einer besonderen Weiterbehandlung zu unterziehen. Jedoch ist es möglich, sie bei besonderen Anwendungsgebieten mit Aktivkohle oder anderen Substanzen hoher Adsorptionsfähigkeit, wie z.B. Kieselgur, zu behandeln. Durch eine solche Behandlung werden die Produkte noch hellfarbener und mitunter geschmacksneutraler.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren noch näher erläutert. Die angegebene Säurezahl gibt die mg/KOH an, die zur Neutralisation der Substanz erforderlich sind. Der pH-Wert wurde bei 22°C in einer 4 %igen wäßrigen Zubereitung gemessen.

#### Beispiel 1

5,6 g Natriumlactat (0,5 Mol), 90 g Milchsäure (1 Mol),  
192 g Zitronensäure (1 Mol) und 800 g 90 %iges Glycerin-

809886/0278

monostearat (2 Mol) werden unter Rühren für 2 1/2 Stunden auf 140°C erhitzt. Es entsteht ein elfenbeinfarbenes, sprödes, wachsartiges Produkt.

Säurezahl = 32; pH-Wert = 5,2.

### Beispiel 2

Eine Lösung aus 64 g Kaliumlactat (0,5 Mol), 56 g Natriumlactat (0,5 Mol) und 135 g Milchsäure (1,5 Mol) wird mit 192 g Zitronensäure für 30 Minuten unter Vakuum auf 125°C erhitzt. Zu der klaren, sirupartigen Reaktionsmasse werden 400 g molekulardestilliertes Schweineschmalzmonoglycerid (1 Mol) und 400 g molekulardestilliertes Sojaölmonoglycerid (1 Mol) gegeben und 3 Stunden auf 135°C erhitzt. Das bernsteinfarbene, pastöse Endprodukt hat eine Säurezahl von 40 und einen pH-Wert von 5,1.

### Beispiel 3

40 g Natriumhydroxid (1 Mol) werden mit 308 g Milchsäure (88 %ig, 3 Mol) umgesetzt, unter Erwärmung auf 70°C, mit 800 g geschmolzenem, 90 %igem Glycerinmonostearat (2 Mol) und 192 g Zitronensäure (1 Mol) versetzt und im Vakuum auf 130°C erhitzt. Nach 4 Stunden hat sich ein elfenbeinfarbenes, wachsartiges, sprödes Produkt gebildet.

809886/0278

Säurezahl = 32; pH-Wert = 5,2.

#### Beispiel 4

65 g Kaliumhydroxid (86 %ig, 1 Mol) werden nach Zusatz von 205 g Milchsäure (88 %ig, 2 Mol) im Vakuum bei 100°C entwässert, anschließend mit 940 g eines 50 %igen Glycerinmonostearates (2 Mol) und 192 g Zitronensäure (1 Mol) vermischt und für 4 Stunden auf 135°C erhitzt. Es entsteht ein gelbliches, hartes, wachartiges Produkt.

Säurezahl = 27; pH-Wert = 5,5.

#### Beispiel 5

128 g Kaliumlactat (1 Mol), 90 g Milchsäure (1 Mol), 400 g 90 %iges Glycerinmonostearat (1 Mol) und 192 g Zitronensäure (1 Mol) werden für 4 Stunden auf 130°C erhitzt. Das hellgelbe und spröde Produkt hat eine Säurezahl von 78 und einen pH-Wert von 4,2.

#### Beispiel 6

112 g Natriumlactat (1 Mol), 180 g Milchsäure (2 Mol), 400 g Glycerinmonostearat (1 Mol) und 192 g Zitronensäure (1 Mol)

809886/0278

werden für 3 Stunden auf  $140^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Es entsteht ein glasartiges, transparentes, hartes, sprödes Produkt.

Säurezahl = 58; pH-Wert = 4,3.

#### Beispiel 7

60 g Natriumhydroxid (1,5 Mol) werden nach Umsetzung mit 308 g Milchsäure (88 %ig, 3 Mol) mit 400 g Glycerinmonostearat (1 Mol) und 192 g Zitronensäure (1 Mol) 3 1/2 Stunden auf  $135^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Das Endprodukt hat ein bernsteinartiges Aussehen, ist transparent und spröde.

Säurezahl = 52; pH-Wert = 4,2.

#### Beispiel 8

256 g Kaliumlactat (2 Mol), 90 g Milchsäure (1 Mol), 400 g Glycerinmonostearat (1 Mol) und 192 g Zitronensäure (1 Mol) werden 2 1/2 Stunden auf  $140^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Es entsteht ein glänzendes, elfenbeinfarbenes, hartes Produkt.

Säurezahl = 70; pH-Wert = 4,0.

#### Beispiel 9

112 g Natriumlactat (1 Mol), 180 g Milchsäure (2 Mol),

**809886/0278**

384 g Zitronensäure (2 Mol) und 400 g Glycerinmonostearat (1 Mol) werden 4 1/2 Stunden auf 125°C erhitzt. Es entsteht ein glänzendes, schwach klebendes, hartes Produkt.

Säurezahl = 185; pH-Wert = 2,9.

#### Beispiel 10

336 g Natriumlactat (3 Mol), 360 g Milchsäure (4 Mol), 384 g Zitronensäure (2 Mol) und 400 g Glycerinmonostearat (1 Mol) werden 5 Stunden auf 120°C erhitzt. Es entsteht ein transparentes, glasiges, schwach klebendes, bernsteinfarbenes Produkt.

Säurezahl = 76; pH-Wert = 5,0.

809886/0278



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**